



7^{mo}
Congreso de
Medio Ambiente

Actas 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM
22 al 24 de mayo de 2012. UNLP. La Plata Argentina

ELIMINACIÓN DE ETANOL MEDIANTE SISTEMAS CATALÍTICOS MN/ZNO

Ethanol abatement using Mn/ZnO catalyst

María V Gallegos¹, Gustavo Suarez², Nicolas Rendtorff², Miguel A Peluso^{3*}

¹Planta Piloto Multipropósito, (PlaPiMu, CICPBA-UNLP) Av. Cno. Centenario y 506, M. B.
Gonnet, Buenos Aires (Argentina)

²Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Av. Cno. Centenario y
506, M. B. Gonnet, Buenos Aires (Argentina)

³Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J. Ronco" (CINDECA,
CONICET-UNLP), 47 Nro 257, La Plata, Buenos Aires (Argentina)

*Autor para correspondencia: apelu@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: etanol, MnOx, ZnO, COVs

Keywords: ethanol, MnOx, ZnO, VOCs.

Titulo abreviado: Sistemas catalíticos Mn/ZnO

ABSTRACT

Most human activities, industrial and commercial, give rise to air pollution. Volatile organic compounds (VOCs) are among the most important pollutants that affect human beings. VOCs are primary pollutants and also are involved in photochemical reactions with NO_x to form secondary pollutants such as tropospheric O₃ and peroxyacetyl nitrate, producing this contamination both in outdoor and indoor environments. One of the most commonly used methods for reducing these emissions is catalytic combustion. Supported manganese oxides are a good alternative to the use of noble metals due to their lower cost. In this work Supported manganese oxide on ZnO catalysts with various Mn content were prepared. Manganese content was measured by atomic absorption, and the catalysts characterized by XRD, TPR and specific area measurements. The catalytic activity was evaluated in the complete oxidation of ethanol reaction, using 100 mg of catalyst in the temperature range of 100 to 400 ° C with a flow rate of ethanol / air of 100ml min⁻¹. Mn / ZnO catalysts were effective for removing streams from ethanol, yielding complete conversion near 250 ° C for the more active catalyst. The reaction products were acetaldehyde, CO₂ and water. The maximum selectivity to acetaldehyde was observed at about 30% ethanol conversion. At higher conversions the oxidation product was only CO₂. The ethanol conversion increases when increasing the manganese content.

RESUMEN

La mayoría de las actividades humanas, tanto industrial como comercial dan origen a una mayor o menor contaminación del aire. Entre los contaminantes más importantes que afectan directa o indirectamente a los seres vivos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COVs). Los COVs son contaminantes primarios y participan en reacciones fotoquímicas con NO_x formando contaminantes secundarios como O₃ troposférico y nitrato de peroxoacetilo, produciéndose esta contaminación tanto a nivel atmosférico como en el interior de oficinas, hogares, etc. Uno de los métodos más empleados para la reducción de estas emisiones es la combustión catalítica. Los óxidos de manganeso soportados son una buena alternativa al empleo de metales nobles debido a su menor costo. En este trabajo se prepararon catalizadores mediante la impregnación con exceso de solución de Mn(NO₃)₂ sobre ZnO, utilizando diferentes concentraciones

de la sal. El manganeso fue medido por absorción atómica, y los catalizadores caracterizados mediante DRX, RTP y Superficie BET.

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de combustión completa de etanol, usando 100 mg de catalizador y en el intervalo de temperatura de 100 a 400°C, con un caudal de etanol/aire de 100ml/min. Los catalizadores de Mn/ZnO resultaron efectivos para la eliminación de corrientes gaseosas de etanol, obteniéndose conversión completa cerca de 250°C para el catalizador más activo. Los productos de reacción encontrados fueron acetaldehído, CO₂ y agua. La selectividad a acetaldehído es máxima cerca del 30% de conversión. A conversiones mayores el producto de oxidación es solo CO₂. Al aumentar el contenido de manganeso, aumenta la actividad en la oxidación de etanol.

INTRODUCCION

La mayoría de las actividades humanas, tanto industrial como agrícola - ganadera o comercial dan origen a una mayor o menor contaminación del aire. Entre los contaminantes más importantes que afectan directa o indirectamente a los seres vivos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COVs), los óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos de azufre (SH₂, SO₂, mercaptanos) y material particulado. Los COVs son contaminantes primarios y participan en reacciones fotoquímicas con NO_x formando contaminantes secundarios como O₃ troposférico y PAN (nitrato de peroxoacetilo), produciéndose esta contaminación tanto a nivel atmosférico como en el interior de oficinas, hogares, etc. (Burr, 1998; Pappas *et al.*, 2000; Wolkoff *et al.*, 1999).

Uno de los métodos más utilizados para destruir estas emisiones es la incineración catalítica. En este contexto, se utilizan dos grandes grupos de catalizadores: metales nobles y óxidos metálicos. A diferencia de los metales nobles, los óxidos metálicos son

ampliamente utilizados debido a su menor costo y por su resistencia al envenenamiento, aunque son menos activos (Bentrup *et al.*, 2001; Finocchio & Busca, 2001; Lahousse *et al.*, 1998; Lebedeva & Sarmurzina, 2001). Entre los óxidos de metales de transición aquellos que presentan el mayor potencial en catálisis de oxidación son los materiales basados en MnO_x (Spivey *et al.*, 1989). Trabajos previos han demostrado que existe una clara relación entre las propiedades fisicoquímicas de los MnO_x (estructura amorfa, vacancias de iones, formación de OH) y su performance catalítica (Figuroa *et al.*, 2005; Lamaita *et al.*, 2005; Peluso *et al.*, 2003).

Las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales del ZnO determinan sus aplicaciones como catalizador, sensor de gases, fotocatalizador (Barick *et al.*, 2010; Renganathan *et al.*, 2011). Estas aplicaciones están basadas en la naturaleza semiconductor del ZnO y las propiedades superficiales de los cristales de ZnO. Una manera de mejorar y controlar estas propiedades es dopando el ZnO con metales de transición, como Cu y Mn (Donkova *et al.*, 2010).

El objetivo de este trabajo es el de sintetizar catalizadores de MnO_x soportados sobre ZnO y estudiar su comportamiento catalítico en la reacción de oxidación completa de etanol.

En una segunda etapa el objetivo es comparar la catálisis convencional con la fotocatalisis, utilizando los catalizadores previamente sintetizados.

La elección de etanol como molécula prueba está basada en la amplia gama de procesos “caseros” e industriales que lo genera y que abarcan desde industrias y PyMEs

relacionadas a la alimentación (frigoríficos, restaurantes, panificadoras) hasta procesos donde la fermentación es importante como la descomposición de la basura, preparación de compost, o el tratamiento de líquidos lixiviados.

METODOLOGIA

Preparación de catalizadores

El método elegido para preparar óxido de manganeso fue el de impregnación con exceso de solución de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ soportado sobre ZnO comercial.

Sobre un erlenmeyer conteniendo 100ml de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 1M se agregaron 5 gs de ZnO comercial agitando constantemente, manteniendo el sistema en agitación durante 30 minutos. La suspensión obtenida se lleva a una centrifuga durante 10min, para separar el sólido de la solución del precursor. La impregnación se realizó con diferentes concentraciones de la sal precursora

Al sólido obtenido se seca en estufa a 100°C durante 12hs, y finalmente se calcina a 500°C durante 2 hs.

La nomenclatura de los catalizadores se resume en la Tabla 1.

Caracterización

Las superficies específicas de los catalizadores estudiados en esta beca fueron determinadas a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K por el método BET. Las medidas se llevaron a cabo en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100 D. Los gases empleados fueron N₂ y He.

El análisis de difracción de rayos X fue realizado en un Difractómetro Phillips usando radiación Cu K α ($\lambda=1,5406$ A) y una velocidad de 2° min⁻¹. Las fases cristalinas fueron identificadas con referencia a los datos estándares de difracción de polvos JCPDS – ICDD empleando un software específico provisto con el difractómetro.

Las micrografías de los sólidos y la composición fueron obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido SEM-EDS, utilizando un microscopio Phillips SEM 505.

Los experimentos de Reducción Térmica Programada (RTP) fueron realizados en un equipo Quantachrome Quantasorb Jr. empleando 25 ó 50 mg de muestra, según la cantidad de material reducible presente en la muestra, en forma de polvo. En todos los casos, la temperatura se incrementó desde la ambiente hasta 900°C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Se empleó como gas reductor una mezcla de H₂ en N₂, 5% en vol., a una velocidad de flujo total de 22 ml min⁻¹. Para la calibración del equipo se utilizó óxido de cobre.

Actividad Catalítica

Para la evaluación de la actividad catalítica se empleó un reactor cilíndrico de vidrio calefaccionado por un horno eléctrico. La temperatura se controló por medio de una termocupla conectada a un programador de temperatura.

Para obtener la corriente de reacción, se hace circular aire por un saturador que contiene etanol y que está sumergido en un termostato. La concentración de etanol se controla con la temperatura del saturador.

Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases Shimadzu A 9, equipado con un detector FID. El CG se encuentra conectado en serie a un adquisidor de datos y a una pc.

Durante la experiencia se usaron 100 mg de catalizador ubicado en el medio del reactor cilíndrico. Se trabajó en el intervalo de temperatura de 100 a 400°C, a presión atmosférica y a un caudal de la corriente de etanol/aire de 100 cm³ min⁻¹. Para monitorear el CO₂ se usa un detector de CO₂ (TELAIRE) colocado en línea a la salida del reactor.

La actividad también fue expresada en términos de la actividad específica (en moles g⁻¹ h⁻¹), en base a la siguiente ecuación:

$$A [\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}] = 100 \times C\% \times F / \text{gMn}$$

Donde C% es la conversión % de etanol, F es el flujo molar de etanol (en moles h⁻¹), y gMn son los gramos de manganeso en el catalizador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización

Los resultados de la medida de superficie específica se presentan en la Tabla 1. Se produce un aumento en la superficie específica conforme aumenta el porcentaje de manganeso en los catalizadores.

Tabla 1. Nomenclatura y composición de los sólidos $Mn_xZn_{1-x}O$.

Table 1. Nomenclature and composition of the $Mn_xZn_{1-x}O$ solids.

Muestra	x	% Mn*	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
ZnO	0	0	3.3
x-0.05	0.05	3.3	3.6
x-0.10	0.10	9	6.3
x-0.15	0.15	12	9.1
x-0.25	0.25	17	10.5

*Medido por Absorción Atómica

En la Figura 1 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de los catalizadores a base de óxidos de manganeso soportados sobre ZnO comercial. Al impregnar con Mn al ZnO, se conserva la estructura original de wurzita del ZnO. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de la sal precursora de manganeso, comienzan a crecer líneas de difracción en 30.2 y 35.6° , atribuidas a la fase $MnZnO_3$. Por otro lado, no se observan líneas de difracción correspondientes a otros óxidos de manganeso

En la Figura 2 se presentan las curvas de reducción térmica programada por gramo de catalizador. En todos los casos se observa un pico de reducción ancho entre 260 y

500°C, centrado en 390, 432 y 459 °C, para las muestras x-0.05, x-0.10, x-0.15 y x-0.25, respectivamente. El pico de reducción se desplaza a mayores temperaturas conforme aumenta la concentración de manganeso. Diferentes autores señalan que en óxidos de manganeso soportados, se encuentra un pico de reducción ancho correspondiente a los siguientes paso de reducción sucesivos: $\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$ (Wu *et al.*, 2008).

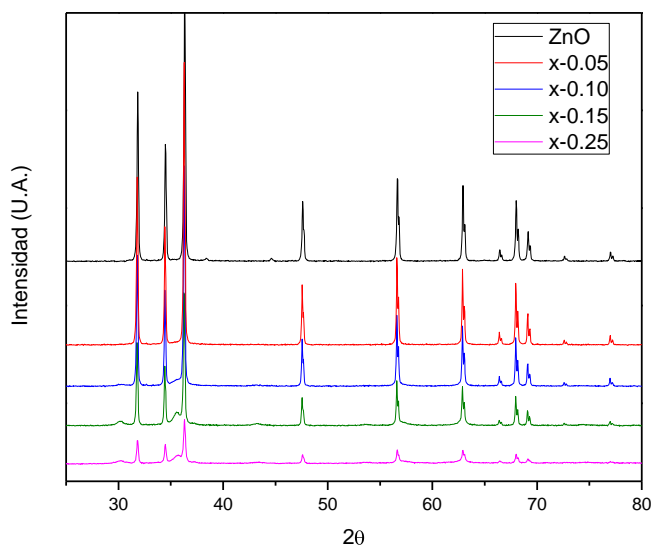


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de los óxidos de Mn soportados sobre ZnO.

Figure 1. X-Ray diffraction patterns of the $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ solids.

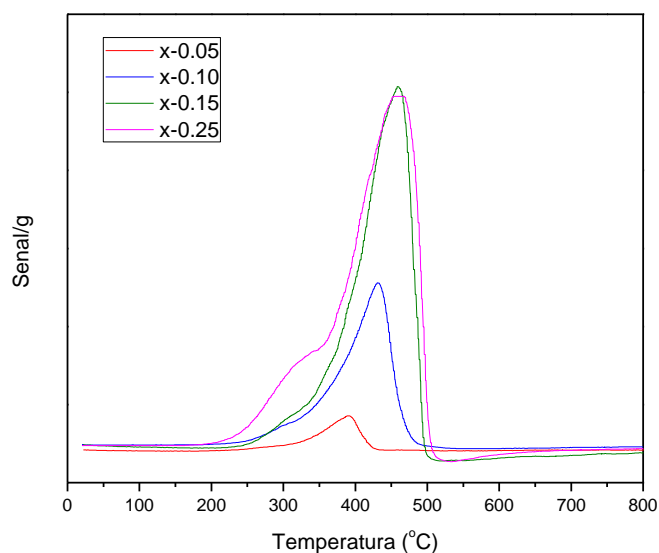


Figura 2. Reducción térmica programada de los sólidos $Mn_xZn_{1-x}O$.

Figure 2. TPR patterns of the $Mn_xZn_{1-x}O$ solids.

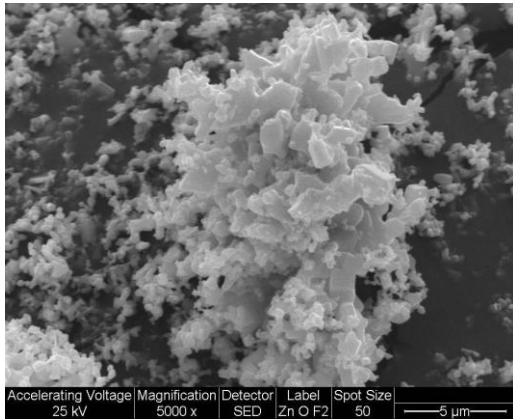
El máximo del pico de reducción junto con el análisis cuantitativo se presentan en la Tabla 2. El manganeso se encuentra en un estado de oxidación promedio entre 3 y 4.

Tabla 2. Resultados de la cuantificación de las curvas de RTP.

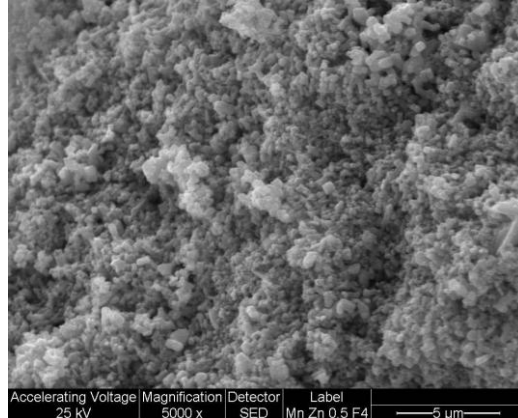
Table 2. Results from quantification of RTP curves.

Muestra	Área (mV)	$\mu\text{mol H}_2$	O/Mn
x-0.05	124146	397	1.7
x-0.10	335784	1076	1.7
x-0.15	568345	1822	1.8
x-0.25	702505	2248	1.7

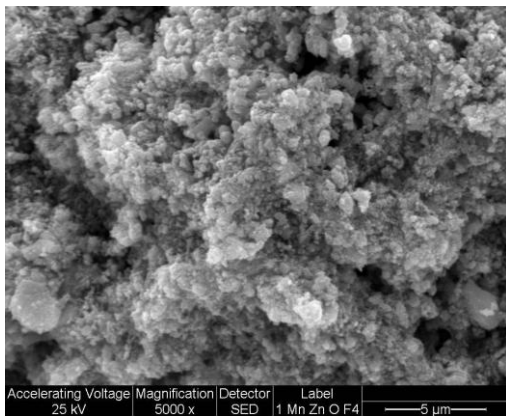
En la Figura 3 se presentan las micrografías SEM del ZnO y las muestras de manganeso soportadas sobre ZnO.



ZnO



x-0.10



x-0.15

Figura 3. Micrografías SEM de los sólidos $Mn_xZn_{1-x}O$.

Figure 3. SEM micrographs of the $Mn_xZn_{1-x}O$ solids.

Se observa que a mayor contenido de manganeso, se observan partículas mas aglomeradas.

Actividad Catalítica

En la Figura 4 se presentan las curvas de ignición correspondientes a la oxidación de etanol para los catalizadores a base de manganeso soportado sobre ZnO. Los productos de reacción encontrados fueron acetaldehído, CO_2 y agua, además de encontrarse eteno en el ZnO.

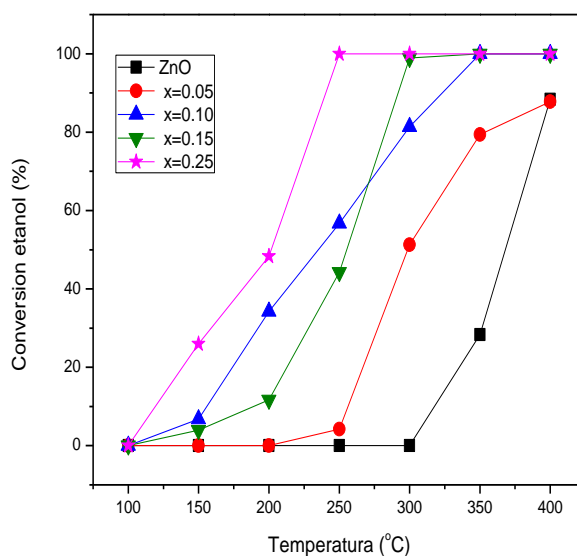


Figura 4. Curvas de ignición de etanol sobre los óxidos $Mn_xZn_{1-x}O$.

Figure 4. Ignition curves of ethanol over $Mn_xZn_{1-x}O$ solids.

Los catalizadores conteniendo manganeso presentan una actividad muy superior al ZnO comercial. Evidentemente, el manganeso juega un rol importante en la oxidación de etanol. En general, como era de esperar, a medida que aumenta la concentración de manganeso disminuye la temperatura requerida para la combustión de etanol. En la Figura 5 se presenta la curva de rendimiento a CO_2 , mientras que en la Figura 6 (a) y 6 (b) se presentan las curvas de rendimiento a acetaldehído, en función de la temperatura y de la conversión de etanol, respectivamente. Para el catalizador más activo, el máximo de acetaldehído se encuentra a temperaturas menores que 200 °C, donde la conversión de etanol no supera el 50%. Para los demás catalizadores el máximo de rendimiento de acetaldehído se desplaza hacia mayores temperaturas.

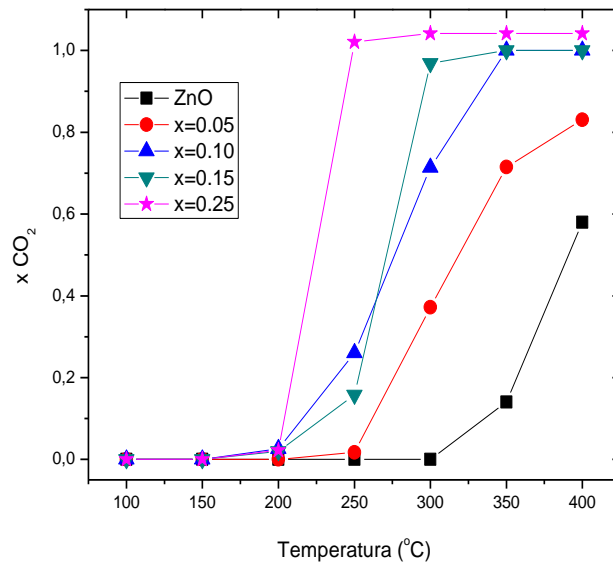
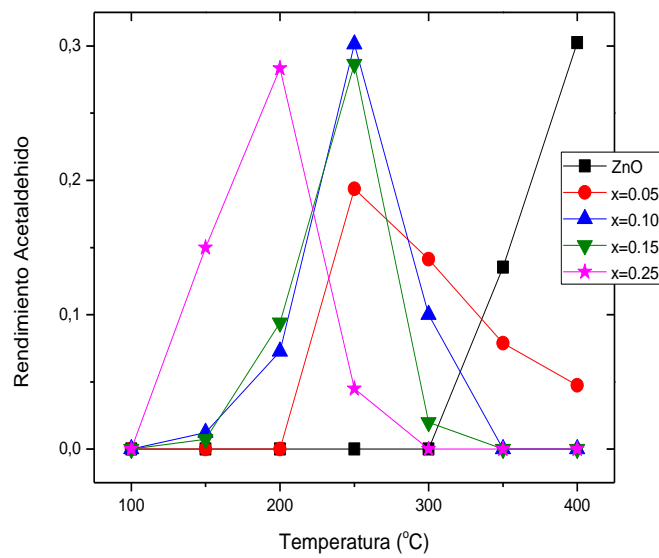
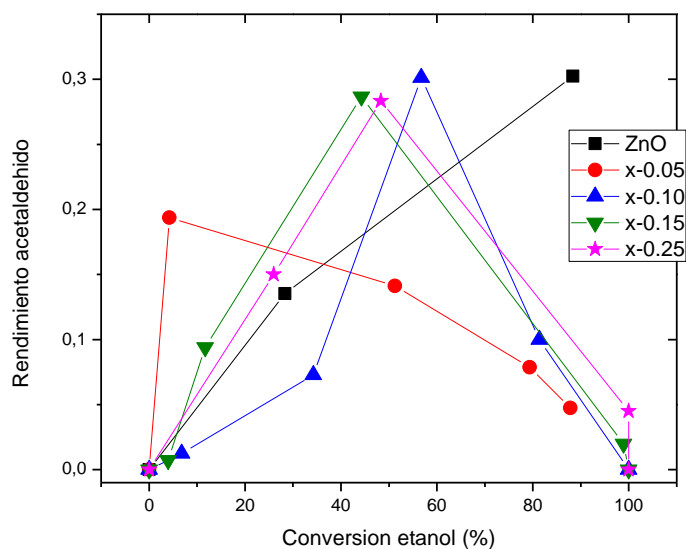


Figura 5. Rendimiento a CO₂ sobre los óxidos de Mn soportados sobre ZnO

Figure 5. CO₂ yield over Mn_xZn_{1-x}O solids.



(A)



(B)

Figura 6. Rendimiento a acetaldehído (A) en función de la temperatura y (B) en función de la conversión de etanol.

Figure 6. Acetaldehyde yield (A) vs. temperature and (B) vs ethanol conversion.

En las Figuras 7 y 8 se presentan curvas de conversión/ S_{BET} y actividad específica, respectivamente. En ambos gráficos se observa que la muestra x-0,10 (hasta 250°C) presenta una actividad levemente superior a la muestra x-0,25.

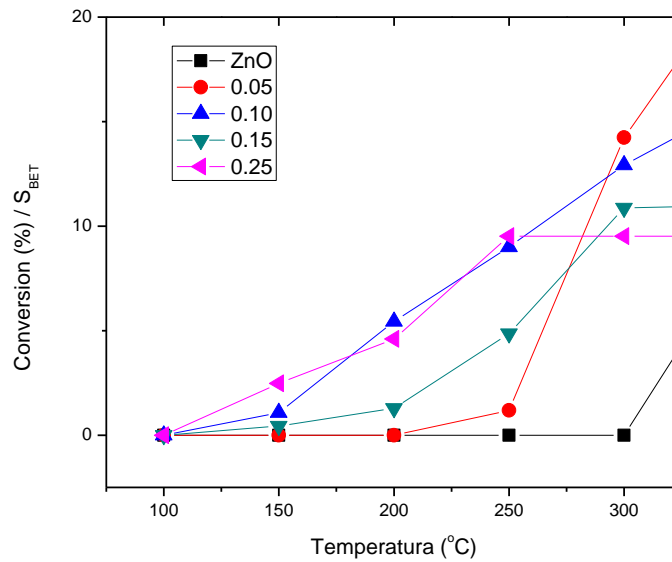


Figura 7. Conversión específica de los sólidos $Mn_xZn_{1-x}O$

Figure 7. Specific conversion of $Mn_xZn_{1-x}O$ solids.

La mayor actividad específica de la muestra x-0,10 podría ser debida a la mejor dispersión del Mn (observado por SEM).

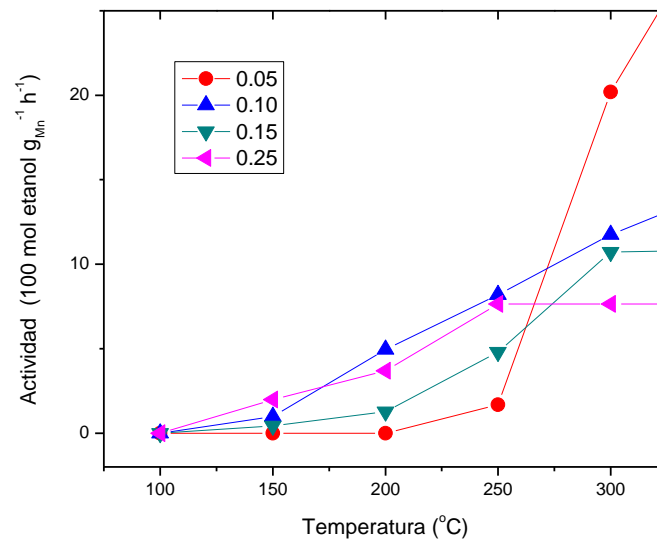


Figura 8. Actividad específica de los catalizadores

Figure 8. Specific activity of catalysts.

CONCLUSIONES

Fue estudiado el efecto de la concentración de manganeso en el ZnO comercial. Con el aumento de la concentración de manganeso comienza a cristalizar la fase $MnZnO_3$.

La actividad catalítica de los catalizadores fue probada en la reacción de oxidación total de etanol. A medida que aumenta la concentración de la sal precursora de manganeso, aumenta la actividad catalítica, obteniéndose la mayor conversión de etanol en el catalizador x-0,25. Sin embargo, la actividad específica de la muestra x-0,10 es superior a la de la muestra x-0,25, debido a una mayor dispersión del Mn en el ZnO.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barick K, Singh S, Aslam M & Bahadur D. 2010. Porosity and photocatalytic studies of transition metal doped ZnO nanoclusters. *Microporous and Mesoporous Mat*, 134: 195
- Bentrup V, Bruickner A, Ritcher M & Fricke R. 2001. NO_x adsorption on MnO_2/NaY composite: an in situ FTIR and EPR study. *Appl Catal B*, 32: 229
- Burr M. 1999. Indoor air pollution and the respiratory health of children. *Pediatr Pulmon Suppl*, 18: 3
- Donkova B, Dimitrov D, Kostadinov M, Mitkova E & Mehandjiev D. 2010. Catalytic and photocatalytic activity of lightly doped catalysts M:ZnO (M=Cu, Mn). *Mat Chem Phys*, 123:563

- Figueroa S, Peluso M, Lede E, Lamaita L., Sambeth J & Requejo F. 2005. XANES study of electronic and structural nature of Mn-sites in manganese oxides with catalytic properties. *Catal Today*, 107: 849
- Finocchio E & Busca G. 2001. Characterization and hydrocarbon oxidation activity of coprecipitated mixed oxides Mn_3O_4/Al_2O_3 . *Catal Today*, 70:213
- Lahousse C, Bernier A, Grange P, Delmon B, Papaefthens P, Ionnas T & Verkyos X. 1998. Evaluation of γ - MnO_2 as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst. *J Catal*, 178:214
- Lamaita L, Peluso M, Sambeth J & Thomas H. 2005. Synthesis and characterization of manganese oxides employed in VOCs abatement. *Appl Catal B*, 61:114
- Lamaita L, Peluso M, Sambeth J, Thomas H, Mineli G & Porta P. 2005. A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction. *Catal Today*, 107:133
- Lebedeva O & Sarmurzina A. 2000. Industrial wastes as catalyst precursors: VOC oxidation. *Applied Catal B*, 26: L1.
- Pappas G, Hebert R, Hendersson W, Koenig J, Stover B & Barnhart S. 2000. The respiratory effects of volatile organic compounds. *Int J Occup Environ Health*, 6: 1
- Peluso M, Sambeth J & Thomas H. 2003. Complete Oxidation of ethanol over MnOx. *React. Kin Cata. Let*, 80: 241
- Renganathan B, Sastikumar D, Gobi G, Yogamalar N & Bose A. 2011. Nanocrystalline ZnO coated fiber optic sensor for ammonia gas detection. *Optics & Laser Tech*, 43: 1398

- Spivey J, Andersson J & Boudart M (eds). 1989. Complete oxidation of Volatile Organics. *Catalysis, a Specialist Periodical Report*, Royal Chem. Soc. Cambridge, 8

- Wolkoff P, Schneider T, Kildeso J, Degerth R, Jaroszewski M & Schunk H. 1998. Risk in cleaning: chemical and physical exposure. *Sci Total Environ*, 215: 135

- Wu Z, Jin R, Liu Y & Wang H. 2008. Ceria modified MnOx/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature. *Catal Com*, 9: 2217